

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**  
**09/869123**



REC'D	07 FEB 2000
WIPO	PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

### **Bescheinigung**

EP99/10322  
 4

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung  
 unter der Bezeichnung

"Ultraphobe Oberfläche"

am 24. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
 B 05 D 5/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Oktober 1999  
 Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Jerošek

Aktenzeichen: 198 60 136.0

### Ultraphobe Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ultraphobe Oberfläche, ein Verfahren zu ihrer  
5 Herstellung und ihre Verwendung. Die Oberfläche weist eine Oberflächentopographie auf, bei der die Ortsfrequenzen  $f$  der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden  $a(f)$  ausgedrückt durch das Integral der Funktion  $F$

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f)f) \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1 / \text{nm}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2 / \text{nm}^{-1}) = 3$ ,  
10 mindestens 5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines  
15 Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als  $90^\circ$  beträgt und daß der Abrollwinkel  $10^\circ$  nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel  $> 150^\circ$  und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit  
20 Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als  $150^\circ$  beträgt.  
25

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel  $\geq 150^\circ$ , sowie bevorzugt einen Abrollwinkel  $\leq 10^\circ$  aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 $\mu\text{l}$  aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Ein besonderes Problem ist, daß sich die ultraphobe Eigenschaft an Oberflächen von unterschiedlichstem Material mit durchweg verschiedener Oberflächenstruktur zeigt, wie aus den oben genannten Beispielen ersichtlich ist. Es fehlt bislang ein Verfahren, das in der Lage ist, die ultraphobe Eigenschaft einer Oberfläche materialunabhängig zu bestimmen. Weitere Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren zu finden, mit dem sich materialunabhängig Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaft prüfen lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Oberflächentopographie aufweist, bei der die Frequenzen  $f$  der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden  $a(f)$  ausgedrückt durch das Integral der Funktion  $F$

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) f) \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log (f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log (f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ , mindestens 5 beträgt und die aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material besteht oder mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet ist.

5

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als  $90^\circ$  zeigt.

10

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Dekan von größer als  $90^\circ$  zeigt.

Vorzugsweise beträgt daß das genannte Integral der Funktion (1)  $> 6$ .

15

Bevorzugt ist eine ultraphobe Oberfläche, die einen Kontaktwinkel von mindestens  $150^\circ$ , insbesondere von mindestens  $155^\circ$ , aufweist.

20

Die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat besteht bevorzugt aus Metall, Kunststoff, Glas oder keramischem Material.

25

Besonders bevorzugt ist das Metall aus der Reihe Beryllium, Magnesium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Gallium, Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhenium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, insbesondere Titan, Aluminium, Magnesium, Nickel oder einer Legierung der genannten Metalle ausgewählt.

Ganz besonders bevorzugt ist das Metall der ultraphoben Oberfläche eine Aluminium-Magnesium Legierung, insbesondere bevorzugt AlMg<sub>3</sub>.

5 Der für die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat geeignete Kunststoff ist ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff.

10 Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: Diallylphtalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

15 Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

20 Insbesondere eignen sich folgende thermoplastischen Polymere als Substrat für die erfindungsgemäße Oberfläche:

25 Polyolefine wie Polyethylen hoher und niedriger Dichte, d. h. Dichten von 0,91 g/cm<sup>3</sup> bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff, Winnacker-Kückler (4.) 6, 353 bis 367, Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung, München, Hanser 1983, hergestellt werden können.

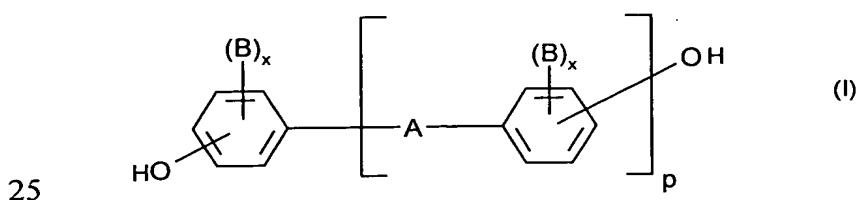
30 Weiterhin eignen sich Polypropylene mit Molekulargewichten von 10.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (5.) A10, Seite 615 ff., Houben-Weyl E20/2, Seite 722 ff., Ullmann (4.) 19, Seite 195 ff., Kirk-Othmer (3.) 16, Seite 357 ff., hergestellt werden können.

Es sind aber auch Copolymerivate der genannten Olefine oder mit weiteren  $\alpha$ -Olefinen möglich, wie beispielsweise

- 5 Polymere aus Ethylen mit Buten, Hexen und/oder Octen  
 EVA (Ethylenvinylacetatcopolymerate), EBA (Ethylenethylacrylatcopolymerate),  
 EEA (Ethylenbutylacrylatcopolymerate), EAS (Acrylsäureethylenpolymerate),  
 EVK (Ethylenvinylcarbazolcopolymerate), EPB (Ethylen-Proylen-Blockcopolymer),  
 EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerate), PB (Polybutylene), PMP  
 (Polymethylpentene), PIB (Polyisobutylene), NBR (Acrylnitrilbutadiencopolymerate),  
 10 Polyisoprene, Methyl-butylencopolymerate, Isopren-isobutylencopolymerate

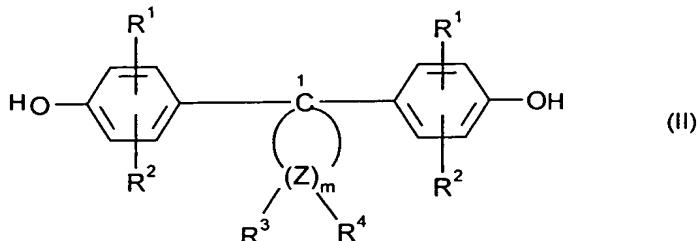
- Herstellungsverfahren: solche Polymerivate sind z. B. in  
 15 Kunststoff-Handbuch, Band IV, München, Hanser Verlag,  
 Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff,  
 Winnacker-Kückler (4.) 6, 353 bis 367,  
 Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe, München, Hanser 1983,  
 Franck u. Biederick, Kunststoff Kompendium Würzburg, Vogel 1984,

- 20 offenbart.  
 Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Kunststoffe sind auch  
 thermoplastische, aromatische Polycarbonate insbesondere solche auf Basis der  
 Diphenole der Formel (I)



worin

- A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen-Rest, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann,
- 5 die Reste B, unabhängig voneinander, jeweils ein C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen, bevorzugt Chlor, Brom,
- x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und
- p 1 oder 0 bedeuten,
- 10 oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



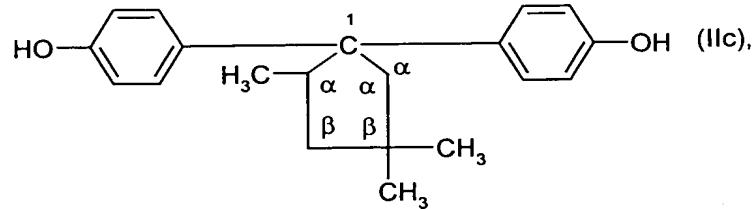
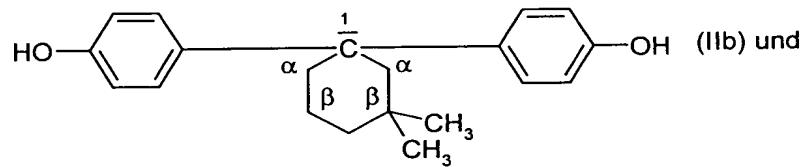
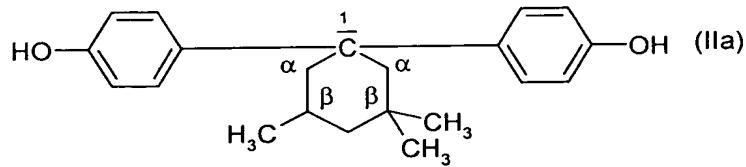
- worin
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Benzyl,
- 15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,
- R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 20 und
- Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleichzeitig Alkyl bedeuten.
- 25 Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-

2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

5 Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

10 Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und

6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (II)] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



15

wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexen (Formel IIc) besonders bevorzugt ist.

20 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als

dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

5 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

10 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,

2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,

2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,

Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

15 Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und

1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoësäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

25

Die zum Einsatz kommenden aromatischen Polycarbonate können teilweise durch aromatische Polyestercarbonate ausgetauscht werden.

30

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry and Physics of

Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

5

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyestercarbonate kann z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrercher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

10

Weiterhin sind als thermoplastische Kunststoffe Styrol-Copolymerisate von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) geeignet, wie beispielsweise von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

15

20 Die Copolymerisate sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

25

Bevorzugte Styrol-Copolymerisate sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem-Maleinimid.

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Copolymerisat sind 60 bis 95 Gew.-% der Styrolmonomeren und 40 bis 5 Gew.-% der weiteren Vinylmonomeren.

30

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

5

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die Copolymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000 g/mol.

10

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

15

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

20

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie  $\alpha$ -Methylstyrol, enthalten.

25

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel  $\bar{M}_n$ ) der Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können über einen weiten Bereich variiieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000 g/mol. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

30

Geeignet als thermoplastische Kunststoffe sind auch Ppropf-Copolymerisate. Diese umfassen Ppropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind:  
5 Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Ppropfpolymerisate sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%,  
10 insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugt zum Einsatz kommende Ppropf-Copolymerisate sind z.B. Copolymerisate aus Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepropft auf  
15 Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B.  
20 in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

25 Die Ppropf-Copolymerisate können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspension, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Als thermoplastische Polyamide können Polyamid 66  
30 (Polyhexamethylenadipinamid) oder Polyamide von cyclischen Lactamen mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt von Laurinlactam und besonders bevorzugt  $\epsilon$ -Caprolactam

= Polyamid 6 (Polycaprolactam) oder Copolyamide mit Hauptbestandteilen 6 oder 66 oder Abmischungen mit Hauptbestandteil der genannten Polyamide verwendet werden. Bevorzugt ist durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes Polyamid 6 oder durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes  
5 Copolyamid mit Hauptbestandteil Polycaprolactam.

Als keramische Materialien eignen sich Metalloxide, Metallcarbide, Metallnitride der oben genannten Metalle sowie Verbunde dieser Materialien.

10 Die Oberflächentopographie einer beliebigen Oberfläche lässt sich grundsätzlich durch eine Zusammensetzung aus Fourierkomponenten der Ortsfrequenzen  $f_x$  und  $f_y$  und der zu den Frequenzen zugehörigen Amplituden  $a(f_x)$  und  $a(f_y)$  beschreiben.  $f_x$  und  $f_y$  sind dabei die Strukturlängen der Koordinaten x und y.

15 In der Technik ist die Verwendung der sog. spektralen Leistungsdichte  $S_2(f_x, f_y)$  gebräuchlich. Die gemittelte spektrale Leistungsdichte ist proportional zum Mittelwert aller quadratischen Amplituden bei den jeweiligen Ortsfrequenzen  $f_x$  und  $f_y$ . Handelt es sich um eine isotrope Oberfläche, lässt sich die Oberflächentopographie durch eine, über den Polarwinkel gemittelte spektrale Leistungsdichte  $PSD(f)$  charakterisieren. Die spektrale Leistungsdichte  $PSD(f)$  ist immer noch eine  
20 zweidimensionale Funktion der Dimension [Länge]<sup>4</sup>, bei der jedoch beide Richtungen identisch sind und nur eine betrachtet wird. Diese Berechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in Gleichung (2) beschrieben. Die gemittelte spektrale Leistungsdichte  $PSD(f)$  ist proportional zum Mittelwert aller quadratischen Amplituden bei der  
25 jeweiligen Ortsfrequenz  $f$ .

Je nachdem welches Meßverfahren zur Bestimmung der Topographie eingesetzt wird, resultiert die  $PSD(f)$  unmittelbar, oder muß durch eine Fourier-Transformation der Höhenprofildaten in die  $PSD(f)$  umgerechnet werden. Diese Umrechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288,  
30 (1996), Seite 9 beschrieben, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche unter einem Flüssigkeitstropfen weist Erhebungen und Vertiefungen auf, deren Höhe bzw. Tiefe zwischen 0,1 nm und 1 mm variieren. Aufgrund dieser enormen Bandbreite ist es derzeit noch 5 nicht möglich, die Oberflächentopographie mit einem einzigen Meßverfahren zu bestimmen, so daß 3 Meß- und Auswertungsverfahren miteinander kombiniert werden müssen, um die Oberflächentopographie genau bestimmen zu können. Diese Meßverfahren sind:

- 10      1. Weißlichtinterferometrie (WLI)  
          2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)  
          3. Rastertunnelmikroskopie (STM).

Mit diesen Meßverfahren wird die PSD(f) jeweils abschnittsweise in relativ schmalen 15 überlappenden Ortsfrequenzbereichen  $\Delta f$  bestimmt. Anschließend wird diese abschnittsweise ermittelte spektrale Leistungsdichte zu der gesamten PSD(f) im Ortsfrequenzbereich von  $f=10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $f=10^3 \mu\text{m}^{-1}$  zusammengesetzt. Die Technik des Zusammensetzens von abschnittsweise ermittelten PSD-Kurven ist z.B. bei C. Ruppe 20 und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 10 gezeigt, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Weißlichtinterferometrie (WLI) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von  $\Delta f = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1} - 1 \mu\text{m}^{-1}$ , eingesetzt, wobei mit dem:  
Meßfeld:  $1120 \mu\text{m} \times 1120 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:  
25       $\Delta f = 9 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $2 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ ,  
dem Meßfeld:  $280 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:  
     $\Delta f = 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $9 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ ,  
dem Meßfeld:  $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:  
     $\Delta f = 7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $2 \times 10^0 \mu\text{m}^{-1}$  vermessen wird.

Bei dieser Meßmethode wird ein Höhenprofil  $z(x, y)$  mit einem Weißlichtinterferometer bestimmt, wobei  $z$  die Höhe über einer beliebigen Referenzhöhe  $z_0$  an dem jeweiligen Ort  $x$  bzw.  $y$  ist. Der genaue Versuchsaufbau und das Meßverfahren kann aus R.J. Recknagel, G. Notni, Optics Commun. 148, 122-128 (1998) entnommen werden. Die Umrechnung des Höhenprofils  $z(x, y)$  erfolgt analog dem Vorgehen bei der unten beschriebenen Rasterkraftmikroskopie bzw. Rastertunnelmikroskopie.

5

10

15

Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von  $\Delta f = 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1} - 1 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$  eingesetzt und ist ein dem Fachmann allgemein bekanntes Meßverfahren, bei dem ein Höhenprofil  $z_{m,n}$  der Oberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop im Kontakt- oder Tapping-Modus aufgenommen wird. Bei diesem Meßverfahren werden unterschiedliche Scanbereichen (Abtastbereiche)  $L \times L$  eingesetzt. Mit diesen Abtastbereichen und der Anzahl der Datenpunkte  $N$  errechnet sich die minimale bzw. maximale Ortsfrequenz, die pro Abtastbereich untersucht werden kann, wobei gilt:

$f_{\max} = N/2L$  bzw.  $f_{\min} = 1/L$ . Vorzugsweise werden 512 Meßpunkte pro Abtastbereich eingesetzt, so daß im

Abtastbereich  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:

20

$\Delta f = 2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $5 \mu\text{m}^{-1}$ ,

im Abtastbereich  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 1 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $3 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1}$ ,

und im Abtastbereich  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 1 \mu\text{m}^{-1}$  bis  $3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$  vermessen wird.

25

Das Höhenprofil  $z_{m,n}$  wird auf eine beliebige Referenzhöhe  $z_0$  bezogen.  $m,n$  sind Meßpunkte in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung, die in einem äquidistanten Abstand  $\Delta L$  aufgenommen werden. Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

30

Rastertunnelmikroskopie (STM) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von  $\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1} - 1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$  eingesetzt und ist ein dem Fachmann allgemein bekanntes Meßverfahren, bei dem ein Höhenprofil  $z_{m,n}$  der Oberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop aufgenommen wird. Auch bei diesem Meßverfahren werden unterschiedliche Abtastbereiche  $L \times L$  eingesetzt. Mit diesen Abtastbereichen und der Anzahl der Datenpunkte  $N$  errechnet sich die minimale bzw. maximale Ortsfrequenz, die pro Abtastbereich untersucht werden kann, wobei gilt:

10  $f_{\max} = N/2L$  bzw.  $f_{\min} = 1/L$ . Vorzugsweise werden 512 Meßpunkte pro Abtastbereich eingesetzt, so daß im

Abtastbereich  $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 2 \mu\text{m}^{-1}$  bis  $5 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ ,

Abtastbereich  $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:

15  $\Delta f = 5 \mu\text{m}^{-1}$  bis  $1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$ ,

Abtastbereich  $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$  ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1}$  bis  $3 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$

vermessen wird.

20 Das Meßverfahren wird mit unterschiedlichen Abtastbereichen eingesetzt. Das Höhenprofil  $z_{m,n}$  wird auf eine beliebige Referenzhöhe  $z_0$  bezogen.  $m,n$  sind Meßpunkte in x- bzw. y-Richtung, die in einem äquidistanten Abstand  $\Delta L$  aufgenommen werden. Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

Der genaue Versuchsaufbau und die Durchführung von AFM und STM Messungen ist z.B. in der Veröffentlichung von S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM, VCH, Weinheim 1996, insbesondere auf den Seiten 30 47-62 beschrieben.

Die mit den unterschiedlichen Meßverfahren bzw. mit den unterschiedlichen Abtastbereichen erhaltenen PSD-Kurven, werden zu einer Kurve PSD(f) im Ortsfrequenzbereich von  $10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  bis  $10^3 \mu\text{m}^{-1}$  zusammengesetzt. Die Zusammensetzung der PSD(f)-Kurve erfolgt gemäß einer Vorgehensweise wie sie bei C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 10-11 beschrieben ist. Figur 1 zeigt das Ergebnis für PSD(f) Kurve in doppeltlogarithmischer Darstellung, aufgetragen als  $\log (\text{PSD}(f) / \text{nm}^4)$  als Funktion von  $\log (f / \mu\text{m}^{-1})$ .

Spektrale Leistungsdichten von dieser Art sind auch für viele andere Oberflächen seit langem bekannt und für verschiedenste Zwecke gebräuchlich, vgl. z.B. J. C. Stover, Optical Scattering, 2<sup>nd</sup> Edition, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA 1995, Kapitel 2, Seite 29ff. und Kapitel 4, Seite 85ff..

Um eine bessere Veranschaulichung der Topographie der Oberflächen für die hier verfolgten Zwecke zu erreichen wird aus den spektralen Leistungsdichten PSD(f) eine ortsfrequenzabhängige Amplitude a(f) der sinusförmigen Fourierkomponenten errechnet. Hierzu verwendet man die Formeln (4.19) auf Seite 103 sowie die Tabelle 2.1 auf Seite 34 und Tabelle 2.2 auf Seite 35 aus . J. C. Stover, Optical Scattering, 2<sup>nd</sup> Edition, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA 1995.

Die mit den zugehörigen Strukturlängen  $f^{-1}$  normierten Amplituden a(f) der sinusförmigen Fourierkomponenten sind in der Figur 2 doppeltlogarithmisch gegen die Ortsfrequenz f in der Funktion F als

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) f) \quad (1)$$

aufgetragen. Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß eine Oberfläche, die man mit einer Struktur versieht, bei der das Integral der Funktion  $F(\log f) = 3 + \log(a(f) f)$  errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $f_1/\mu\text{m}^{-1} = -3$  und  $f_2/\mu\text{m}^{-1} = 3, > 5$  beträgt und die aus hydrophobem Material besteht oder mit hydrophobem Material beschichtet ist, ultraphobe Eigenschaften aufweist, so daß ein Wassertropfen auf dieser Oberfläche in der Regel einen Randwinkel  $> 150^\circ$  aufweist.

Diese völlig überraschende neue Erkenntnis ermöglicht die Vorhersage von vielen Details zu möglichen Verfahrensschritten bei der Herstellung von ultraphoben Oberflächen. Die Kernaussage der Erkenntnis ist folgende: Figur 2 zeigt die mit den Strukturlängen  $f^1$  normierten Strukturamplituden für verschiedene Frequenzen  $f$ . Alle oberhalb der Nulllinie liegenden Teile des Spektrums entsprechen mit zunehmenden Wert zunehmend „rauen“ Strukturanteilen. Die unterhalb der Nulllinie Teile des Spektrums entsprechen hingegen mit kleiner werdendem Wert zunehmend „glatten“ Strukturanteilen. Die Erkenntnis der Gleichung (1) sagt somit, daß

- nur die Summe aller Rauhigkeiten bei den einzelnen verschiedenen Frequenzen einen Minimalwert überschreiten muß, d.h. die über alle Frequenzen summierte Rauhigkeit maximiert werden muß.
- verschiedene Ortsfrequenzen mit dem gleichen Gewicht in diese Summe eingehen (durch die  $\log(f)$  Darstellung). Es ist somit unbedeutend in welchem Frequenzbereich die Rauhigkeiten liegen.
- eine Zunahme der Rauhigkeit bei einer Ortsfrequenz einen zunehmend geringeren Beitrag zur Summe liefert (durch die  $\log(a(f) f)$  Darstellung).

Auf der Basis dieser Erkenntnis wird deutlich, daß beispielsweise die Aufrauhung einer Oberfläche durch kugelförmige Partikel einer einheitlichen Größe ungünstig ist. Günstig ist jedoch die zusätzliche Aufrauhung der Partikelloberflächen durch kleinere Strukturen, z.B. durch kleine Partikel, die auf den großen aufsitzen oder anhaften, nicht aber neben den großen Partikeln getrennt vorliegen.

Weiterhin wird deutlich, daß beispielsweise bei der Aufrauhung einer Oberfläche durch Einbringung von Kratzern (z.B. durch Schleifpartikel) darauf zu achten ist, daß die Vertiefungen einer Kratzspur ihrerseits wieder möglichst rau sein müssen innerhalb der nächsten Größenordnung der Abmessung. Ist dies nicht der Fall sind die primären Vertiefungen ihrerseits wieder in einem weiteren Arbeitsgang aufzurauen.

Dabei sei bemerkt, daß die hier beschriebene neue Erkenntnis keine Einschränkung hinsichtlich der Form oder des Profils der Vertiefungen bzw. rauen Strukturen

macht. Beim Beispiel von rauen Partikeln, die auf eine Oberfläche aufgebracht werden und die notwendige Struktur für eine ultraphobe Oberfläche bilden, können die feineren Unterstrukturen auf den Partikeln selbst eine völlig andere Form haben (d.h. ein anderes Ortsfrequenzspektrum) als die Struktur, die die Partikel selber auf der Oberfläche bilden.

5 Mit der Bestimmung frequenzabhängigen Amplituden der Fourierkomponenten mit Hilfe der spektralen Leistungsdichte in der oben genannten Form wird darüber hinaus eine nicht bekannte Möglichkeit eröffnet, unterschiedliche Materialien mit völlig

10 unterschiedlicher Oberflächenstruktur auf ihre ultraphobe Eigenschaft hin zu prüfen und eine Charakterisierung zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Prüfung von Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche dünn-  
15 schichtig mit einem Edelmetall oder GaAs als Haftvermittler, insbesondere mit Gold, insbesondere einer Schichtdicke von 10 bis 100nm, bedampft, mit einem Phobierungshilfsstoff, bevorzugt mit Eathanthiol beschichtet wird, anschließend die Oberflächentopographie, insbesondere mittels einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Weißlichtinterferometrie  
20 analysiert wird und aus den gemessenen Daten die Ortsfrequenzen  $f$  der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden  $a(f)$  ausgedrückt durch das Integral der Funktion  $F$

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f)f) \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$   
25 gebildet wird und ggf. zusätzlich der Randwinkel von Wasser auf der so behandelten Oberfläche gemessen wird.

Durch die Bedämpfung mit einem Haftvermittler (typischerweise Gold von 10 bis 100 nm) und die Wahl eines einheitlichen Phobierungsmittels wird die Untersuchung  
30 unterschiedlichster Materialien, deren Oberfläche grundsätzlich zur Ausbildung

ultraphober Oberflächeneigenschaften geeignet ist, materialunabhängig möglich und verschiedene Oberflächenstrukturen vergleichbar.

5 Bevorzugt ist eine ultraphobe Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsmittel, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist.

10 Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

15 Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosucinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

20 Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

25 Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

30 Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind.  
5 Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse  $M_w > 500$  bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Ppropf- und Ppropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere  
15 sein.

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.  
20

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.  
25

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweise Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.  
30

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird.

Durch die ultraphobe Eigenschaft der Oberfläche bedingt, rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Topfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung funktioniert nicht nur mit Wasser sondern auch mit Öl.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff, der eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche aufweist.

Für die erfindungsgemäßen Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die folgenden Verwendungen der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen:

Mit der ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Behandlung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielsweise seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

5

Die erfindungsgemäßen Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

15

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

20

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als rotschützende Beschichtung von Metallgegenständen. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als transparente Scheibe im Falle von transparentem Substratmaterial oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

25

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften auf Basis einer AlMg<sub>3</sub> Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche gereinigt, anodisch oxidiert, in kochendem Wasser passiviert, ggf. mit einem Edelmetall als Haftvermittler, insbesondere mit Gold einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere bedampft wird und mit einem hydrophoben Material, insbesondere mit einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung als Phobierungshilfsstoff beschichtet wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren in den Beispielen erläutert.

Es zeigen:

5

- Figur 1 die Darstellung der PSD(f)-Kurve von erfundungsgemäßen ultraphoben Oberflächen
- Figur 2 die Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden  $a(f)$  der Fourierkomponenten von erfundungsgemäßen Oberflächen
- 10 Figur 3 die Darstellung des Wasserrandwinkels als Funktion des Integrals der Funktion  $F(\log f) = 3 + \log(a(f) f)$  errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1 / \text{nm}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2 / \text{nm}^{-1}) = 3$  für die 6 verschiedenen Beispieloberflächen.

**Beispiele**

**Beispiel 1**

5 Ein walzpoliertes AlMg<sub>3</sub>-Blech mit einer Fläche von 35 x 35 mm<sup>2</sup> und einer Dicke von 0,5 mm wurde mit destilliertem Chloroform entfettet. Danach wurde das Blech in 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter kontinuierlicher Elektrolytbewegung bei laminaren Strömungsbedingungen anodisch oxidiert. Die Elektrolyttemperatur wurde mit einem Thermostat auf konstant 20°C geregelt. Der Abstand zwischen der Oberfläche des Bleches und der Gegenelektrode aus Al(99,5) halbhart betrug 5 cm. Die Stromdichte wurde während der anodischen Oxidation auf 10 mA/cm<sup>2</sup> geregelt.

10 Nach der anodischen Oxidation wurde das Blech 5 Minuten in destilliertem Wasser und anschließend 1 Minute in Methanol gespült und danach bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Blech in einem Becherglas, das zuvor mehrfach in destilliertem Wasser gekocht wurde, in destilliertem Wasser bei 100°C 600 Sekunden lang gekocht (sealing). Nach dieser Behandlung wurde das Blech mit Methanol gespült und bei 80°C in einem Trockenschränk eine Stunde lang getrocknet.

15 20 Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtungsverfahren entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist .

25 Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $158^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $<10^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens  $10 \mu\text{l}$  ab.

5 Zur Bestimmung der Oberflächentopographie dieser ultraphoben Oberfläche wurde diese Oberfläche mit einer 20 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung gemäß dem Verfahren, das bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist, beschichtet.

10 Danach wurde die Oberfläche mit einem Rastertunnelmikroskop, mit einem Rasterkraftmikroskop, mit Weißlichtinterferometrie und mit winkelaufgelöster Lichtstreuung analysiert.

15 Für die Rastertunnelmikroskopie wurde ein Nanoscope III, Digital Instruments, Santa Barbara, Kalifornien eingesetzt, das im Konstantstrom-Modus betrieben wurde. Die Messung wurde an Luft bei Raumtemperatur mit einer mechanisch gezogenen Platin-Iridium-Spitze durchgeführt. Als Scanfläche (Abtastfläche)  $L^2$  wurden nacheinander die Flächen  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  und  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  mit jeweils  $N^2 = 512 \times 512$  Datenpunkten in Schrittweiten  $\Delta L = N/L$  verwendet.

20 Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

25 Die Rasterkraftmikroskopie wurde mit einem DIMENSION 3000 Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments, Santa Barbara, USA im Kontakt-Modus durchgeführt. Die Messung wird an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spitze hat einen Radius von ca. 10nm. Als Scanfläche  $L^2$  werden nacheinander die Flächen  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  und  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  mit jeweils  $N^2 = 512 \times 512$  Datenpunkten in Schrittweiten  $\Delta L = N/L$  verwendet.

Für die Weißlichtinterferometrie wurde ein LEICA DMR Mikroskop der Firma Leica, Wetzlar verwendet. Die Meßfelder betragen  $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ ,  $280 \times 2800 \mu\text{m}^2$ ,  $1120 \times 1120 \mu\text{m}^2$  und  $2800 \times 2800 \mu\text{m}^2$  mit jeweils  $512 \times 512$  Datenpunkten.

5

10

15

20

25

30

Die mit den oben genannten Meßverfahren erhaltenen  $\text{PSD}(\Delta f)$ -Kurven wurden dann zu einer einzigen  $\text{PSD}(f)$ -Kurve zusammengesetzt und doppeltlogarithmisch gemäß Fig. 1 aufgetragen, wobei die spektrale Leistungsdichte PSD mit  $\text{nm}^4$  und die Ortsfrequenz f mit  $\mu\text{m}^{-1}$  dimensionslos gemacht wurde. Die in diesem Experiment erhaltenen Meßdaten sind mit 1 gekennzeichnet.

Die so erhaltenen  $\text{PSD}(f)$  Kurven wurden dann in die frequenzabhängigen Amplituden  $a(f)$  umgerechnet und gemäß Fig. 2 aufgetragen. Die in diesem Experiment erhaltenen Meßdaten sind mit 1 gekennzeichnet.

Das Integral dieser Kurve 1 errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ , beträgt 7.3.

### Beispiel 2

Bei diesem Beispiel wurde ein  $\text{AlMg}_3$ -Blech genau wie bei Beispiel 1 behandelt und beschichtet, jedoch zusätzlich, nach dem Kochen (Sealen) 20 Sekunden in 1M NaOH geätzt.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $157^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 10^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens  $10 \mu\text{l}$  ab.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, analysiert und die erhaltenen Meßdaten als Kurve 2 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral der Kurve 2 errechnet zwischen Integrationsgrenzen

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ , beträgt 6.6.

**Beispiel 3**

- 5 Bei diesem Beispiel wurde ein ALMg<sub>3</sub>-Blech genau wie bei Beispiel 1 behandelt und beschichtet, jedoch zusätzlich, nach dem Sealen 120 Sekunden in 1M NaOH geätzt.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10μl ab.

10 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, analysiert und die erhaltenen Meßdaten als Kurve 3 in Figur 2 aufgetragen.

- 15 Das Integral dieser Kurve 3 errechnet zwischen Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ , beträgt 5.6.

**Vergleichsbeispiel 4**

- 20 Bei diesem Beispiel wurde ein ALMg<sub>3</sub>-Blech genau wie bei Beispiel 1 behandelt und beschichtet, jedoch nicht anodisch oxidiert.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 135° auf.

- 25 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, analysiert und die erhaltenen Meßdaten als Kurve 4 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral dieser Kurve 4 errechnet zwischen Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ , beträgt 3.5.

**Vergleichsbeispiel 5**

Bei diesem Beispiel wurde ein unbehandeltes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Blech lediglich mit einer 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtungsverfahren entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist .

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $121^\circ$  auf.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, analysiert und die erhaltenen Meßdaten als Kurve 5 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral dieser Kurve 5 errechnet zwischen Integrationsgrenzen  
 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ , beträgt 2,9.

**Vergleichsbeispiel 6**

Es wurde ein unbehandelter flacher einkristalliner Si-Wafer mit Gold bedampft und mit einer Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol beschichtet wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $115^\circ$  auf, Das Integral dieser Kurve 5 errechnet zwischen Integrationsgrenzen  
 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ , beträgt 2,0.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfundungsgemäßen Beispiele und der Vergleichsbeispiele noch einmal zusammengefaßt.

Es zeigt sich deutlich, daß nur bei ultraphoben Oberflächen, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, der auf der Oberfläche liegt  $> 150^\circ$  ist, das Integral der Kurve  $\log(a(f) f) = F(\log f)$  errechnet zwischen Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ , größer oder gleich 5 beträgt.

10 In Figur 3 ist noch die Darstellung des Wasserrandwinkels als Funktion des Integrals der Funktion  $F(\log f) = 3 + \log(a(f) f)$  errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\text{nm}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\text{nm}^{-1}) = 3$  für die 6 verschiedenen Beispieloberflächen wiedergegeben.

15 Tabelle 1

	Randwinkel	Integral
Beispiel 1	$158^\circ$	7.3
Beispiel 2	$157^\circ$	6.6
Beispiel 3	$150^\circ$	5.6
Vergleichsbeispiel 4	$135^\circ$	3.5
Vergleichsbeispiel 5	$121^\circ$	2.9
Vergleichsbeispiel 6	$115^\circ$	2.0

**Patentansprüche**

1. Strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Oberflächentopographie aufweist, bei der die Ortsfrequenzen  $f$  der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden  $a(f)$  ausgedrückt durch das Integral der Funktion  $F$

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f)f) \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ , mindestens 5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet.

2. Oberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Integral  $> 6$  beträgt.

3. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kontaktwinkel von mindestens  $150^\circ$  und einen Abrollwinkel von  $< 10^\circ$  aufweist.

4. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kontaktwinkel von mindestens  $155^\circ$  aufweist.

5. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Metall oder Kunststoff besteht.

6. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus der Reihe Beryllium, Magnesium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Gallium, Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhenium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium,

Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, insbesondere Titan, Aluminium, Magnesium und Nickel oder einer Legierung der genannten Metalle ausgewählt ist.

5

7. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall eine Aluminium - Magnesium Legierung, insbesondere AlMg, ist.
  
8. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff ist.
  
9. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der duroplastische Kunststoff aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz und der thermoplastische Kunststoff aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt ist.
  
10. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist.
  
11. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

10

15

20

25

30

12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 5      13. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräten.
- 10     14. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
- 15     15. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als transparente Scheibe oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.
- 20     16. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, auf Basis einer AlMg<sub>3</sub> Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche gereinigt, anodisch oxidiert, in kochendem Wasser passiviert, ggf. mit einem Edelmetall als Haftvermittler, insbesondere mit Gold einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere bedampft wird und mit einem hydrophoben Material, insbesondere mit einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung als Phobierungshilfsstoff beschichtet wird.
- 25     17. Verfahren zur Prüfung von Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit einem Edelmetall oder GaAs als Haftvermittler, insbesondere mit Gold, insbesondere einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere bedampft wird, mit einem

5

Phobierungshilfsstoff, bevorzugt mit Dekanthiol beschichtet wird, anschließend die Oberflächentopographie, insbesondere mittels einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Weißlichtinterferometrie analysiert wird und aus den gemessenen Daten die Ortsfrequenzen  $f$  sowie deren Strukturamplituden  $a(f)$ , sowie das Integral der Funktion  $F$

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) f) \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$  gebildet wird.

10

**Ultraphobe Oberfläche**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Es wird eine strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die Oberfläche weist eine Oberflächentopographie auf, bei der die Ortsfrequenzen  $f$  der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden  $a(f)$  ausgedrückt durch das Integral der Funktion  $F$

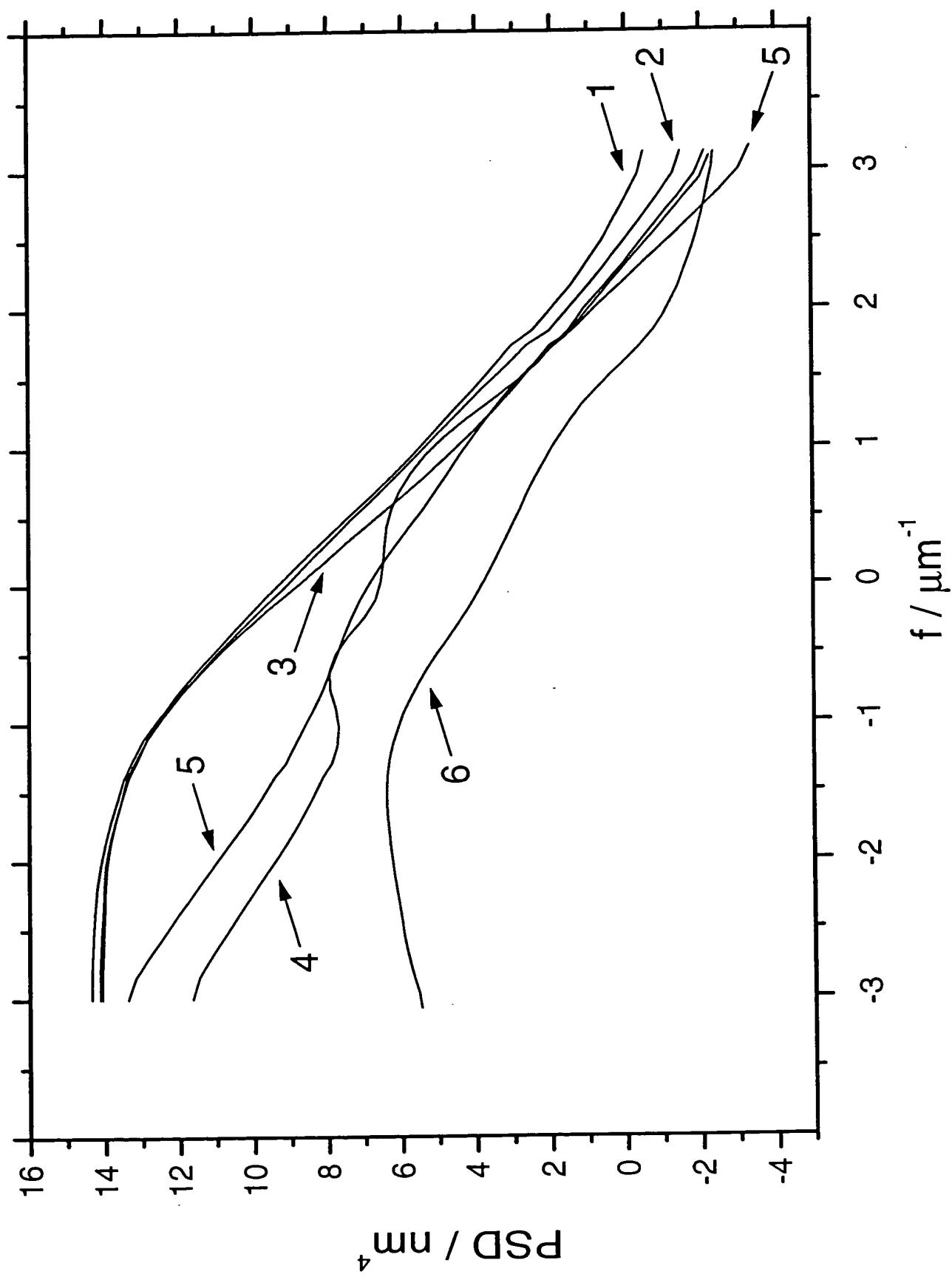
5

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) f) \quad (1)$$

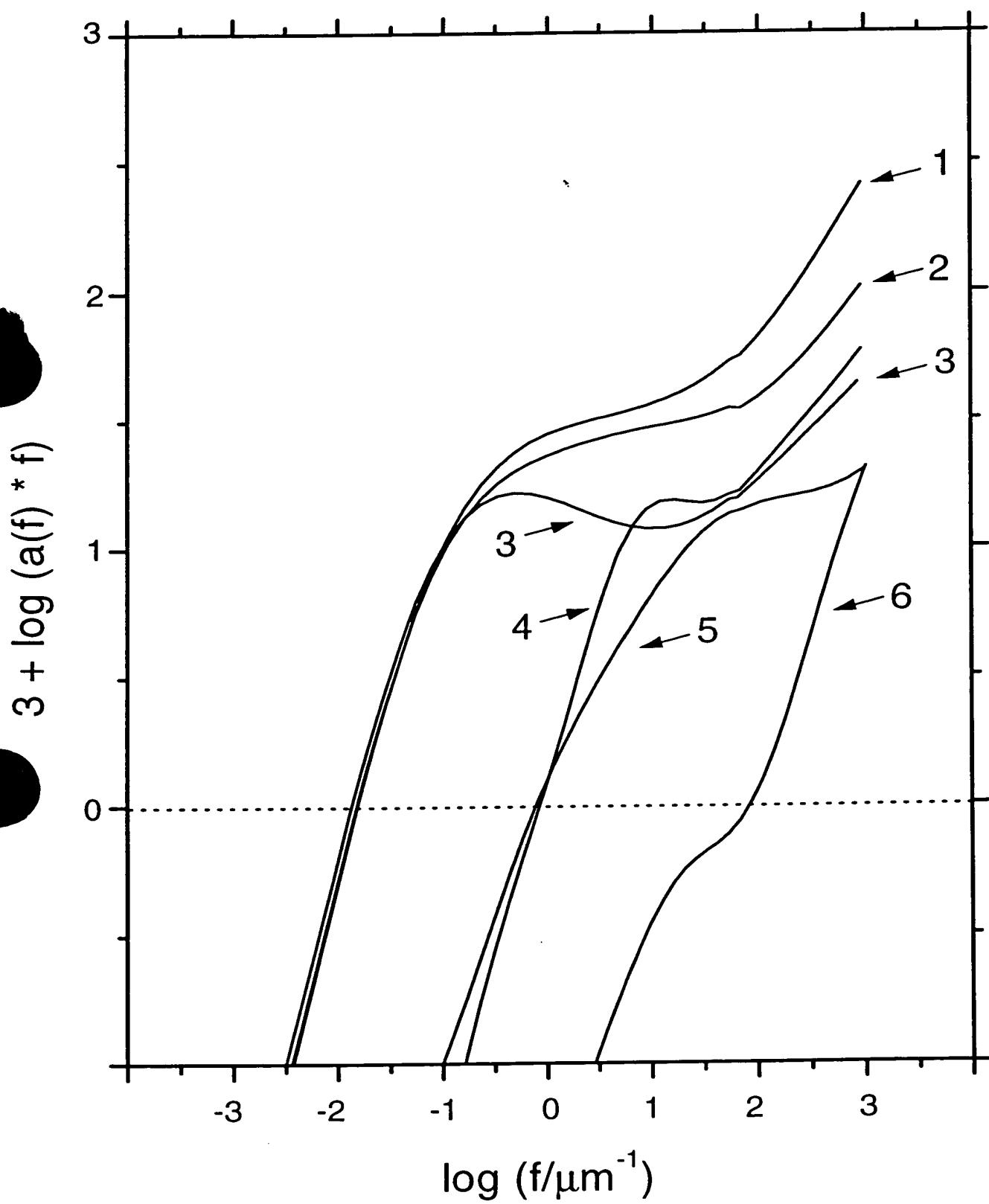
errechnet zwischen den Integrationsgrenzen  $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$  und  $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ , mindestens 5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder oleophoben Material beschichtet.

(Fig. 1)

Figur 1



Figur 2



Figur 3

